

# **OBTENCION Y CARACTERIZACION DE ALMIDON TERMOPLASTICO USANDO ALMIDONES INJERTADOS**

M. C. Canché Canché, S. Duarte-Aranda, G. Canché Escamilla\*

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C.,

C 43 #130 Col. Chuburná de Hidalgo, 97200, Mérida, Yucatán.

\*Correo electrónico: [gcanche@cicy.mx](mailto:gcanche@cicy.mx)

## **RESUMEN**

Se obtuvieron almidones termoplásticos (ATP) usando almidones injertados con acrílicos. Los almidones injertados se caracterizaron mediante espectroscopia de FTIR y análisis termogravimétrico, en ambos casos se mostró la evidencia del injerto de cadenas acrílicas sobre las cadenas de almidón. Las mezclas de almidón ó almidón injertado y glicerina-agua para la obtención de los ATP, se realizaron en una cámara de mezclado con temperatura.. Las mezclas se moldearon con temperatura y presión para obtener probetas para las pruebas de tensión y las pruebas mecano-dinámicas. En las curvas de DMA y tan delta de los ATP con almidón injertado se apreció solo la temperatura de transición de los polímeros injertados, la cual se desplazó a temperaturas menores al aumentar el contenido de glicerina. Las propiedades mecánicas de los ATP con almidón injertado dependen del tipo de polímero injertado y de la cantidad de plastificante usado.

## **INTRODUCCION**

En los últimos años, la investigación sobre polímeros biodegradables ha sido un campo muy activo debido a los problemas de polución causados por los desechos plásticos no degradables. Aunque muchos polímeros biodegradables, tales como la policaprolactona, polihidroxialcanoatos, etc., poseen características adecuadas para la producción de películas o materiales moldeados por inyección, ellos no son ampliamente utilizados debido a sus altos costos [1,2]. El almidón es uno de los biopolímeros naturales más baratos, renovables y de fácil obtención de diversas fuentes, por lo que su uso en la sustitución de plásticos sintéticos en la producción de materiales biodegradables, podría al mismo tiempo reducir la dependencia sobre el petróleo y ayudar a disminuir el problema de los desechos plásticos (1). Sin embargo, las aplicaciones de los productos manufacturados a partir de almidón termoplástico (ATP), están limitadas por su baja resistencia al agua y sus pobres propiedades mecánicas [3-4]. Debido a lo anterior, el almidón se mezcla con otros polímeros naturales o sintéticos para mejorar sus propiedades y procesabilidad [2,5-7]. Otra forma de modificar las propiedades del almidón es través del injerto de polímeros sintéticos, lo cual modifica también algunas de sus propiedades físicas como elasticidad, absorbencia, la capacidad de intercambio iónico y su resistencia térmica [8,9]. Los almidones injertados también se pueden utilizar para la obtención de almidones termoplásticos, observándose cambios en las propiedades de estos almidones termoplásticos, las cuales dependen del tipo y nivel de polímero injertado.

En este trabajo, se obtuvieron almidones injertados con monómeros acrílicos (MMA y BA). Estos almidones injertados se usaron para la obtención de almidones termoplásticos, los que se caracterizaron mediante la determinación de sus propiedades térmicas, sus propiedades mecánicas a tensión y mecanodinámicas.

## **SECCION EXPERIMENTAL**

Se utilizó almidón de maíz de Uniliver de México, S de R. L. En las reacciones de polimerización por injerto se utilizó como iniciador el Nitrato de Amonio Cerio grado reactivo de la marca Sigma, los monómeros fueron Metacrilato de Metilo (MMA) y Butil Acrilato (BA) de la marca Aldrich, los que se pasaron a través de una columna empacada de Aldrich para remover el inhibidor. En la preparación de los almidones termoplásticos se utilizó glicerina comercial.

El almidón injertado se obtuvo de acuerdo a un método reportado en la literatura [8], el cual, fue modificado con el fin de obtener material en cantidad suficiente para la obtención del almidón termoplástico. En la tabla 1 se muestran las formulaciones usadas, las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable de 20 litros de capacidad, provisto con un agitador, burbujeador de nitrógeno y refrigerante. La suspensión se agitó durante 1.5 horas a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Se agregó el monómero ó la mezcla de monómeros (en una relación 1:1) libre de inhibidor y después de 5 min se adicionó el Nitrato de Amonio Cerio disuelto en una solución de HNO<sub>3</sub> 0.1 N. La reacción se llevó a cabo durante 7.5 horas manteniéndose en agitación y burbujeo de nitrógeno. El producto de reacción se filtró y los sólidos se lavaron con etanol al 95% y se secaron primero durante 24 horas a temperatura ambiente, pasado este tiempo se terminó de secar en una estufa de convección a 60 °C. Los parámetros de injerto se calcularon de acuerdo a lo reportado en la literatura [8].

**Tabla 1. Formulaciones típicas de las reacciones de copolimerización por injerto de monómeros acrílicos sobre almidón.**

Material	Polímero injertado		
	BA	MMA	BA -co- PMMA
Almidón (g)	750.5	750.5	750.5
Agua (g)	5372.5	5372.5	5372.5
BA (g)	750.5	-	375.25
MMA (g)	-	750.5	375.25
Sol. HNO <sub>3</sub> (ml)	471.63	471.63	471.63
Iniciador (g)	23.94	23.94	23.94
Tiempo de reacción (h)	7.5	7.5	7.5
Temperatura de reacción (°C)	30	30	30

La espectros por FTIR se obtuvieron en un espectrofotómetro de infrarrojo modelo Protegé 460 Magna de NICOLET, en un intervalo de longitud de onda de 4000-400 cm<sup>-1</sup> y una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. Los termogramas de descomposición se obtuvieron en una balanza termogravimétrica marca Perkin Elmer modelo TGS-7, en un intervalo de temperatura de 50 a 600 °C, bajo una atmósfera de nitrógeno y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Los ATP se obtuvieron usando las relaciones de almidón/agua/glicerina con una razón en peso de 70:10:20 y 70:20:10. Se mezclaron el almidón y la glicerina usando un agitador mecánico, después se añadió el agua y se agitó nuevamente hasta obtener una dispersión homogénea. La mezcla se procesó en una cámara de mezclado BRABENDER, a una temperatura de 170°C para el almidón y de 130 °C para los almidones injertados, durante 10 min. El material se retiró del mezclador y molió en un molino de cuchilla tipo Wiley de Brabender para obtener partículas de aproximadamente 1 mm. Las propiedades mecánicas a tensión de los ATP se realizaron de acuerdo a la norma D-638 de la ASTM. Las probetas tipo V se obtuvieron por moldeo a compresión en una prensa hidráulica marca CARVER con una fuerza de 10,000 lb durante 20 minutos. Las pruebas se realizaron en la máquina universal Shimadzu AG-I con una celda de carga de 500N y una velocidad de cabezal de 0.5 mm/min. Las curvas del módulo de almacenamiento y la Tan delta de los ATP se obtuvieron un analizador mecánico dinámico DMA-7 de PERKIN ELMER. Las pruebas se llevaron a cabo en un intervalo de temperatura de -100 a 170 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, fuerza dinámica de 83 mN y una frecuencia de 1 Hz.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES.

En la tabla 2 se muestran los parámetros de injerto de los almidones injertados con acrílicos con una relación 50:50. Se observa que para el almidón-g-PBA se obtuvo una conversión de 92.5% de monómero a polímero, el porcentaje de injerto fue de 76.9 y se tuvo un porcentaje de adición del 43.4%. Para el almidón-g-PMMA se obtuvo una conversión de 88.6% de monómero a polímero, una proporción de injerto de 82.2 % y un porcentaje de adición del 45%. Cuando se utilizó la mezcla de BA-MMA (1:1) se obtuvieron valores muy similares de los obtenidos cuando se injertó solamente MMA, lo que podría deberse a una mayor reactividad del MMA en comparación con el BA.

**Tabla 2. Parámetros de injerto de los almidones injertados (relación almidón:monómero 50:50).**

PARAMETRO	Polímero Injertado		
	Poliacrilato de butilo (PBA)	Polimetacrilato de metilo (PMMA)	Copolímero de PBA-co-PMMA
Conversión (%)	92.5	88.6	86.2
Proporción de injerto (%)	76.9	82.2	78.3
Eficiencia de injerto (%)	83.1	92.8	90.8
% de Adición	43.4	45.1	43.9
Homopolímero (%)	16.8	7.1	9.1

## ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FTIR).

En la figura 1 se muestran los espectros FTIR del almidón y del almidón injertado. Se observa que el espectro del almidón presenta una banda entre  $3750\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  y un pico de  $1650\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a los grupos OH presentes en las unidades de anhidroglucosa que conforman las cadenas de amilasa y amilopectina. También se aprecia una banda de absorción en el intervalo de  $1140\text{--}940\text{ cm}^{-1}$  debido al estiramiento del grupo C-O de los enlaces etéricos que unen las unidades de anhidroglucosa. En los espectros de FTIR de los almidones injertados, se observa además de las bandas antes mencionadas, la presencia de un nuevo pico a  $1740\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento del grupo carbonilo (C=O) presente en las cadenas del acrílico injertado (PBA o PMMA). La presencia de este pico confirma el injerto de dichos polímeros sobre las cadenas del almidón.

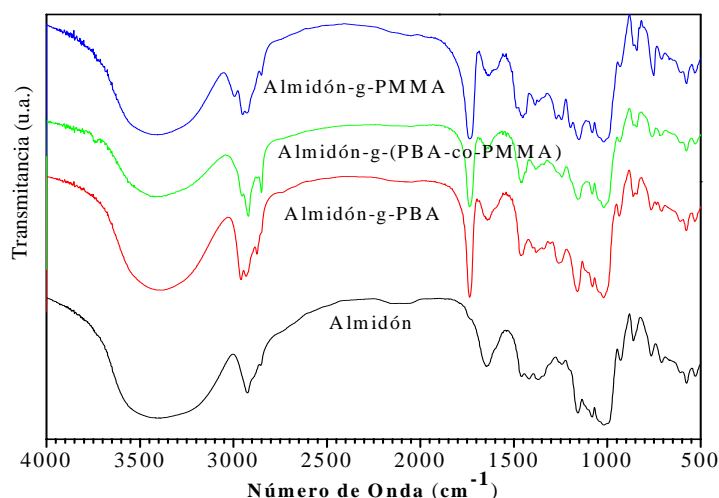


Figura 1. Espectro de FTIR del almidón y del almidón injertado con acrílicos.

## ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)

### *PARTÍCULAS DE ALMIDÓN Y ALMIDÓN INJERTADO.*

En la figura 2 se muestran los termogramas de TGA de las partículas de almidón y almidón injertado. En los termogramas de TGA (figura 2a), se observa que los almidones injertados y sin injertar presentan una pérdida inicial de masa del 2-6 % en el intervalo 45°C a 120°C que corresponde a la pérdida de humedad del almidón. La degradación principal producida por la depolimerización del almidón debido a la ruptura de los enlaces etéricos, se observa en el intervalo de temperatura de 290 a 380 °C con una pérdida de masa del 75%, obteniéndose una masa residual del 10 % a 600 °C. Para los almidones injertados, se observan dos zonas de descomposición térmica: la primera en el rango de 270 a 370 °C que se atribuye a la descomposición del almidón y la segunda entre un intervalo de 370 a 450 °C debida a la descomposición térmica del polímero injertado. Las partículas injertadas con PBA presentaron valores más altos de masa residual (10%) en comparación de los almidones injertados con PMMA y el copolímero PBA-PMMA. En las curvas de DTGA (figura 2b), se puede apreciar que la temperatura de descomposición máxima (TDmax) del almidón no se ve afectada por la presencia del polímero injertado y ésta se obtiene a una temperatura de 340 °C, tanto para el almidón injertado como para el almidón sin injertar. Las TDmax del PMMA y del copolímero PBA-co-PMMA se obtienen a 390 °C en forma de un segundo pico en las curvas de DTGA de los almidones injertados. La mayor estabilidad del PBA se refleja en un valor más alto de TDmax (420 °C).

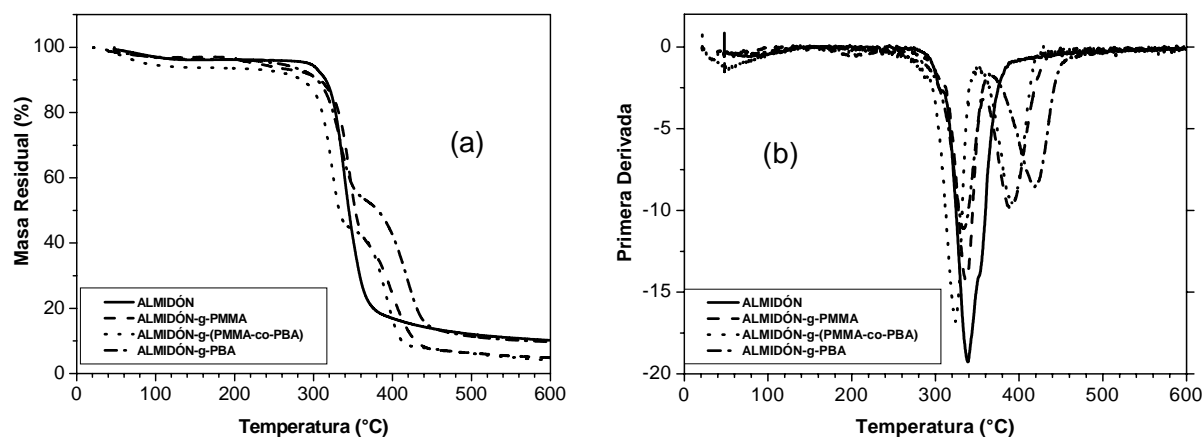
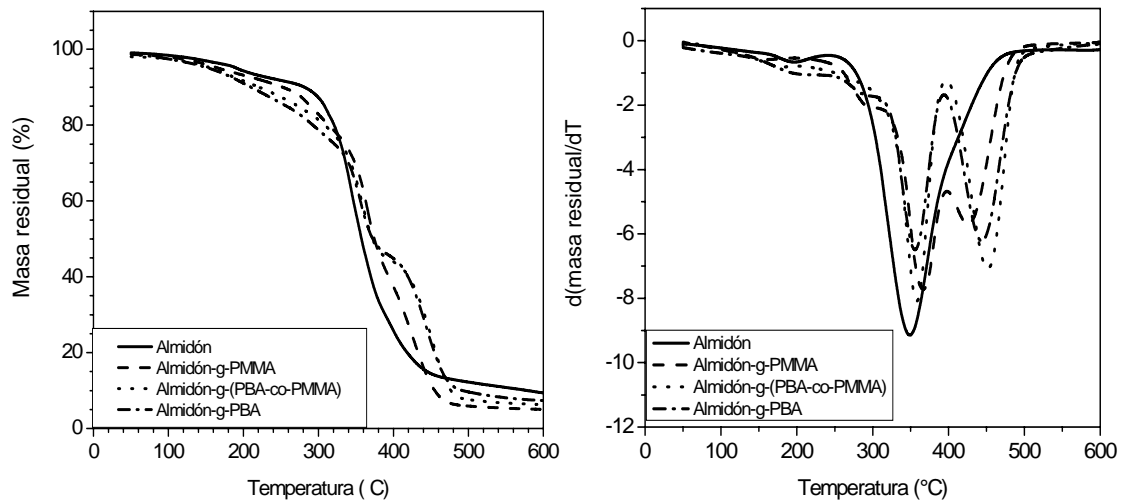


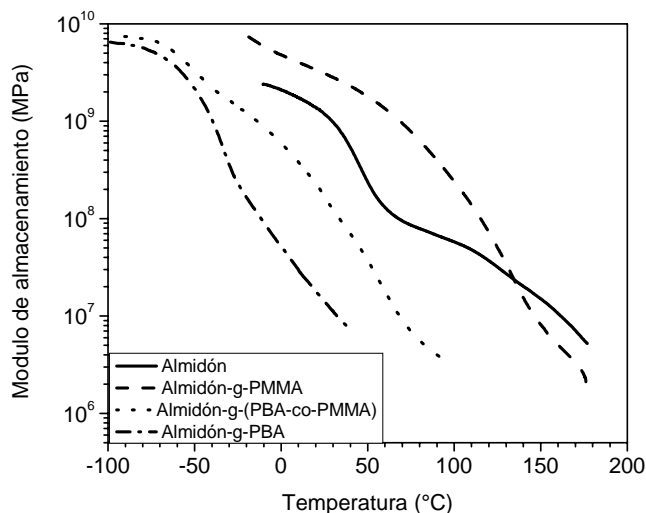
FIGURA 2. Termogramas de TGA (a) y DTGA (b) de las partículas de Almidón y Almidón Injertado con Acrílicos

### *ALMIDONES TERMOPLÁSTICOS*

En la figura 3 se muestran los termogramas de TGA y DTGA de los ATP con una relación de almidón:glicerina:agua 70:20:10. Se observa una pérdida continua de peso en el intervalo de temperatura de 100 °C a 260 °C la cual es atribuida a la pérdida del agua contenida en la muestra. La descomposición principal de los ATP con almidón sin injertar se presenta en el intervalo de 280 a 440 °C con una DTmax de 350 °C. Esta pérdida de peso se debe a la descomposición del almidón y de la glicerina, obteniéndose una masa residual del 12 % a 600 °C. En los ATP con almidón injertado, además de las dos zonas de pérdida de peso anteriormente mencionadas, se observa una tercera descomposición en la zona de 390 a 480 °C debido a la descomposición del polímero injertado al almidón. Se observa también un corrimiento de la TDmax del almidón hacia temperaturas mayores,



**Figura 3. Termogramas TGA y DTGA de almidones termoplástico con almidón injertado y sin injertar (relación almidón-glicerina- agua 70:20:10)**



**Figura 4. Curvas de DMA de los ATP con almidón y almidón injertado**

## ANÁLISIS MECÁNICO-DINÁMICO

En la figura 4 se muestran las curvas de módulo de almacenamiento contra temperatura de los ATP obtenidos con almidón y con almidón injertado con diferentes relaciones glicerina:agua. Se observa que el ATP presenta una caída del módulo de almacenamiento en el rango de 30 a 80 °C con un pico en la curva de Tan delta a 50 °C (no mostrada en este trabajo). Este pico se atribuye a la Tg del almidón plastificado por la mezcla glicerina-agua. Con respecto a los ATP con almidones injertados se

observa un desplazamiento de la curvas de módulo de almacenamiento, con respecto al ATP con almidón sin injertar, hacia temperaturas más bajas cuando el injerto es PBA y hacia temperaturas más altas cuando el injerto es PMMA. También se observó un corrimiento de la Tg del polímero injertado con respecto a la cantidad de glicerina presente. Así, se observa una disminución de la Tg para el ATP con almidón injertado con PBA-co-PMMA de 85 a 63 °C cuando se incrementó la cantidad de glicerina.

## PROPIEDADES MECANICAS.

En la Tabla 3 se muestran las propiedades mecánicas de los almidones termoplásticos. Se observa que el ATP con almidón presenta las características de un material rígido, con un módulo de 600 MPa y deformaciones menores del 1%. Los ATP obtenidos con almidón-g-PMMA con 10% de glicerina son menos rígidos ya que presentan un módulo de 520 MPa y deformaciones mayores del 1%. La incorporación de una fase hulosa debido al injerto de PBA

sobre el almidón resulta en una caída muy drástica del módulo de Young hasta 2 MPa, pero con altos valores de deformación (50%). Los ATP con almidón injertado con PBA-co-PMMA presentan valores intermedios de módulo y de deformación en comparación con los almidones con PBA o PMMA como injerto. La adición de una mayor cantidad de glicerina resulta en una disminución del módulo pero con un incremento en los valores de elongación.

Tabla 3. Efecto del polímero injertado y relación glicerina-agua sobre las propiedades mecánicas de los ATP con almidón injertado y sin injertar.

Tipo almidón	Relación almidón-glicerina-agua	Módulo (MPa)	Esfuerzo (MPa)	Deformación (%)
Almidón sin injertar	70:20:10	601.6 ± 11.6	5.76 ± 1.08	0.22 ± 0.09
Almidón-g-PMMA	70:10:20	524.8 ± 41.3	6.15 ± 1.51	1.22 ± 0.21
Almidón-g-PMMA	70:20:10	98.4 ± 6.4	2.97 ± 0.29	4.01 ± 0.31
Almidón-g-( PBA-co-PMMA)	70:10:20	139.3 ± 7.9	5.01 ± 0.43	7.95 ± 2.05
Almidón-g-( PBA-co-PMMA)	70:20:10	23.1 ± 4.6	0.77 ± 0.22	8.08 ± 3.98
Almidón-g-PBA	70:10:20	8.13 ± 0.87	0.16 ± 0.01	49.40 ± 13.21
Almidón-g-PBA	70:20:10	18.4 ± 4.02	0.27 ± 0.05	15.93 ± 2.83

## CONCLUSIONES

Se obtuvieron almidones injertados con PBA, PMMA y un copolímero PBA-co-PMMA como se pudo apreciar de los resultados de FTIR y TGA de las partículas injertadas. Se obtuvieron almidones termoplásticos usando almidón y almidón injertado con acrílicos. El contenido de glicerina y el tipo de polímero injertado modifican las propiedades mecánicas de los ATP, pudiéndose obtener materiales con diferentes propiedades mecánicas.

## Referencias

1. Y.J. Wang, W. Liu, Z. Sun, *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 92, 344.
2. W. Xiu-Li; Y. Ke-Ke; W. Yu-Zhong, *J. Macromol. Sci. Part C* 2003, 43, 385.
3. M. Vikman, S.H.D. Hulleman, M. Van Der Zee, P. Myllarinen, H Fiel, *J. J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 74, 2594.
4. M. Celik; M. Sacak, *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 86, 53.
5. L. Averous, N. Fauconnier, L. Moro, C. Fringant, *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 76, 1117.
6. P.S. Walia; H.W. Lawton; R.L. Shogren, *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 84, 121.
7. H.M. Wilhelm; M.R. Sierakowski; G.P. Souza; F. Wypych. *Carbohydrate Polymers* 2003, 52, 101.
8. M. Vera, H. Vázquez, G. Canche, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, 47, 53.
9. L. Rahman, S. Silong, W.M. Zin, M. Zaki; A.B. Rahman, *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 76, 516